

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3929316 A1**

⑤1 Int. Cl. 5:
H01M 6/18
H 01 M 6/16

②1 Aktenzeichen: P 39 29 316.5
②2 Anmeldetag: 4. 9. 89
④3 Offenlegungstag: 7. 3. 91

⑦1 Anmelder:

Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE

⑦2 Erfinder:

Fritz, Heinz P. Prof. Dr., 8046 Garching, DE; Stein,
Klaus, Dipl.-Chem., 8044 Unterschleißheim, DE

⑤4 Ionenleiter oder Elektrolyt für galvanische Elemente

Ein neuer Ionenleiter, der vorzugsweise für Li-Batterien geeignet ist, setzt sich aus einem chemisch inerten, elektronisch nichtleitenden Feststoffpulver und einer Elektrolytsalzlösung mit einem aprotischen Lösungsmittel zusammen, hat je nach dem Verhältnis dieser Mischungskomponenten eine feste bis pastöse Konsistenz und weist bei RT eine Leitfähigkeit κ der Größenordnung $> 10^{-3}$ S/cm auf. Damit werden ähnlich leistungsstarke Feststoffbatterien realisierbar, wie sie bisher nur auf der Basis flüssiger organischer Elektrolytsysteme zur Verfügung standen. Günstige Feststoffe als Träger sind u. a. SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 in oberflächenreichen Formen, während die durch Adsorption an diese immobilisierte Flüssigphase aus Lösungen von Li- oder Na-Salzen in beispielsweise Propylencarbonat, Acetonitril, γ -Butyrolacton, Nitromethan, Tetrahydrofuranen oder Dimethoxyethan gebildet ist.

BEST AVAILABLE COPY

DE 3929316 A1

DE 3929316 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Ionenleiter oder Elektrolyten für galvanische Elemente, der pulverförmige, chemisch inerte Feststoffe enthält.

Das Anwendungsgebiet der Erfindung umfaßt vorzugsweise Li-Batterien mit festem oder zumindest immobilisiertem Elektrolyten.

Während man bei den klassischen Sekundärbatterien, etwa beim Bleiakkumulator oder bei den alkalischen Sammlern, oft dazu übergegangen ist, die wäßrigen Lösungen von Schwefelsäure bzw. Alkalilauge in ihrer freien Beweglichkeit aus Gründen der Betriebssicherheit einzuschränken, was man beim Blei-Säure-Elektrolyten beispielsweise durch Festlegen der erforderlichen Mindestmenge im Separator oder durch Gelifizierung erreicht, enthalten die energiereichen Zellen mit Alkalimetallanoden noch immer flüssige Elektrolyte auf Lösungsmittel-Basis. Sehr häufig verwendete Elektrolytsalze sind Natrium- oder Lithiumsalze mit einwertigen Anionen wie BF_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- oder CF_3SO_3^- , welche in Lösungsmitteln wie Propylencarbonat, Acetonitril, γ -Butyrolacton oder Methyltetrahydrofuran gelöst sind.

Diese Elektrolyte weisen bei Raumtemperatur eine spezifische Leitfähigkeit κ zwischen 10^{-3} und 10^{-2} S/cm auf (siehe D. Linden, Herausg., "Handbook of Batteries & Fuel Cells", McGraw-Hill, 1984). Der Bau besonders betriebssicherer Feststoffbatterien verlangt jedoch feste, zumindest pastenförmige Elektrolytsysteme.

Die bislang als zukunftsreichste Vertreter der festen Ionenleiter entwickelten Poly-ether-Komplexe von Alkalisalzen des allgemeinen Bautyps $\text{Poly}\{[(\text{ethylenoxid})_n \text{M}^+ \text{X}^-]\}$ [siehe z. B. R. Huq und G. C. Farrington, Solid State Ionics 28/30, 990 (1988)] erreichen jedoch bei RT nur κ -Werte um 10^{-5} S/cm, d. h. diese Werte liegen für den praktischen Einsatz um 2 bis 3 Zehnerpotenzen zu niedrig.

Auch vielfältige Modifikation der polymeren Ionenleiter, die aus Veröffentlichungen der jüngsten Vergangenheit bekannt geworden sind, haben keine praktisch nutzbaren Leitfähigkeiten, verbunden mit thermischer oder chemischer Stabilität, erbracht (siehe z. B. J. L. Bennet et al., Chem. Materials 1, 14 (1989) oder D. Fish et al., Brit. Polym. J., 20, 281 (1988)). Zum Beispiel hat man die Erfahrung gemacht, daß sich Polyethylenoxide thermisch oder in Gegenwart reaktiver Spezies zu Dioxan und anderen Produkten abbauen.

Anhand der Patentliteratur lassen sich weitere Versuche verfolgen, deren Ziel es war, für Feststoffbatterien als Elektrolyte bzw. Separatoren geeignete feste Ionenleiter verfügbar zu machen. So werden gemäß US-PS 29 33 547 und US-PS 28 61 116 für galvanische Festkörperelemente mit Zn-Anoden als Elektrolyte Ionenaustauschermembranen auf Phenolharzbasis eingesetzt, die Zn^{2+} -Ionen als mobile Phase enthalten. Nach US-PS 31 86 876 und GB-PS 9 99 948 fungiert z. B. bei einem Cu/Zn-Element ein reiner Na-Zeolith als ionenleitender Separator und neben diesem ein durch partiellen Austausch gegen Na^+ -Ionen hergestellter Cu^{2+} -Zeolith als Katholyt.

Die EP-OS 70 020 offenbart als Elektrolyt einen festen Protonenleiter, der vorzugsweise ebenfalls ein Zeolith ist und sein Protonenleitvermögen dem Einbau protonenhaltiger Kationen (z. B. H_3O^+ , NH_4^+ , N_2H_5^+) in die Kristallstruktur verdankt, in welcher H^+ -Ionen selbst nicht mobil sind, da sie fest unter Bildung von Hydroxylgruppen an die Sauerstoffatome des Kieselsäurerüsts gebunden werden. Dabei soll die zusätzliche Einführung einer "basischen Phase" (NH_3 , H_2O , Alkohol, organisches Amin) in das Zeolith-Gitter den Ionentransport begünstigen. An diesem Material wurden für Batteriezwecke brauchbare Protonenleitfähigkeiten von mehr als 10^{-3} S/cm bei Raumtemperatur gefunden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Ionenleiter verfügbar zu machen, der an ein festes Material gebunden ist und dadurch eine Immobilisierung der Elektrolytflüssigkeit in galvanischen Elementen mit nicht-wäßrigen Elektrolytsystemen erlaubt, wobei die Ionenleitfähigkeit dieses Festelektrolyten im Vergleich zu derjenigen bekannter Flüssigelektrolyte auf Lösungsmittelbasis keine wesentliche Verschlechterung aufweisen soll.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Ionenleiter bzw. Elektrolyten gelöst, wie er im Patentanspruch 1 angegeben ist.

Der neue Ionenleiter schließt danach wie das zuletzt erwähnte protonenleitende zeolithische Material einen anorganischen Feststoff in sich ein, unterscheidet sich aber von jenem grundlegend dadurch, daß er kein Protonenleiter ist.

Es wurde nämlich gefunden, daß pulverförmige, chemisch inerte Feststoffe, die außerdem nicht elektronenleitend sind, durch Mischen mit Lösungen von Metallsalzen in einem aprotischen Lösungsmittel je nach Menge der Flüssigkomponente feste oder pastöse Mischungsprodukte ergeben, welche überraschenderweise eine gleichhohe oder sogar eine etwas höhere Leitfähigkeit zeigen wie die ausgewählten aprotischen Elektrolytsysteme für sich allein bzw. in flüssiger Phase. Dabei boten sich als besonders vorteilhafte Feststoffe verschiedene anorganische Sauerstoffverbindungen, insbesondere in deren oberflächenreichen Formen, an, nämlich SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , B_2O_3 oder Mischungen aus diesen, ferner Salze wie Na_2SO_4 und AlPO_4 oder homologe Verbindungen. Als sehr günstig, gerade im Hinblick auf die vorzugsweise Verwendung des neuen Ionenleiters in Lithiumbatterien, hat sich außerdem die Wahl eines Lithiumsalzes als Metallsalzkomponente erwiesen. Es wurde nämlich für diese Ionenspezies die Überföhrungszahl $t^+(\text{Li}^+)$ merklich größer als 0,5 ermittelt, was in diesem Fall dafür spricht, daß die Li^+ -Ionen überwiegend die ladungstransportierende mobile Phase bilden. Andere bevorzugte Elektrolytsalze sind Na-Salze.

Der neue Ionenleiter weist jedoch auch in Verbindung mit anderen Metallsalzen, beispielsweise des Cu(I) , Ag(I) , Mg(II) , Ca(II) , Zn(II) , Hg(II) , Fe(II) und Al(III) gute oder befriedigende Leitfähigkeitswerte auf. Die negative Elektrode besteht dementsprechend vorzugsweise aus Lithium bzw. Lithiumlegierungen oder Lithium interkalierendem Kohlenstoffmaterial bzw. aus Alkali- oder Erdalkalimetallen.

Die Wahl des Anions, welches dem Metallsalz zugrundeliegt, ist dagegen unkritisch, denn es sind grundsätzlich alle Anionen geeignet, welche bislang für flüssige aprotische Elektrolytsysteme vorgeschlagen wurden. Dazu

[illegible]

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 1

1. (A): 1,11 g Aerosil 200
 (B): 7,6 ml, 1M LiClO₄/AN, Paste
 Messung nach 2 Wochen Lagern:

	T°C 22	32	41	50	60	70	80
x	9,46	10,6	11,9	13,0	14,0	14,8	16,0

2. (A): 1,01 g Aerosil 200
 (B): 6 ml, 1M LiClO₄/AN, schüttfähiges Pulver
 Messung nach 2 Wochen Lagern:

	T°C 22	32	42	52	61	70	80
x	8,16	8,82	9,42	10,0	10,6	11,4	12,1

3. (A): 0,45 g Aerosil 200
 (B): 2,7 ml, 1M LiClO₄/PC, schüttfähiges Pulver
 Messung nach 2 Wochen Lagern. x* gilt für reine 1M LiClO₄/PC-Lösung

	T°C -30	-15	-5	10	20	40	60	80	100
x	1	1,5	1,9	3,0	4,5	5,7	7,5	9,0	10,1
x*	1,2	—	3,2	—	4,9	—	—	—	—

4. (A): 0,32 g Aerosil 200
 (B): 2 ml, 1M LiCF₃SO₃/γ-Butyrolacton, Paste

	T°C 20	32	40	50	60	70	80
R[Ω]*)	15,2	13,5	12,1	10,8	9,6	8,6	7,9
x	2,47	2,79	3,11	3,49	3,92	4,38	4,77
Z[Ω]**)	13,2	11,4	10,3	8,95	8,12	7,41	6,81
x	2,85	3,30	3,65	4,21	4,64	5,08	5,53

*) mit der Brücke gemessene Summe aller Widerstände

**) Impedanz (Widerstand des Elektrolyten allein)

Tabelle 1 Fortsetzung

5. (A): 0,7 g Aerosil COK 84 [$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$]
 (B): 5 ml, 1M LiClO_4 /Propylencarbonat, Paste
 (R.T., nach 1 h) = 4,7; Messung nach 1 Woche lagern:

	T°C								
	22	32	41	50	60	70	80	90	100
x	5,48	6,21	7,10	8,15	9,15	11,5	13,4	14,7	16,3

6. (A): 1,01 g Aerosil COK 84 [$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$]
 (B): 6 ml, 1M LiClO_4 /Acetonitril, Paste
 Messung nach 2 Wochen lagern:

	T°C								
	22	32	41	50	60	70	80	90	100
x	5,48	6,21	7,10	8,15	9,15	11,5	13,4	14,7	16,3

7. (A): 0,25 g Aerosil COK 84
 (B): 1,6 ml, 1M LiClO_4 /n-Butyrol, Paste

	T°C								
	25	32	40	50	60	70	80	90	100
R[Ω]*)	7,8	6,3	5,6	4,9	4,4	3,9	3,4	3,0	2,7
x	4,83	5,98	6,72	7,48	8,56	9,66	11,0	12,5	14,0
Z[Ω]**)	4,30	3,91	3,52	3,13	2,72	2,48	2,13	1,88	1,63
x	8,76	9,63	10,7	12,0	13,8	15,1	17,6	19,9	22,2

8. (A): 0,20 g Aerosil COK 84
 (B): 1,5 ml, 1M LiClO_4 /n-Butyrol, Paste
 Zum Vergleich wurden jeweils Injektionsmes- sen gemacht.

	T°C								
	22	32	40	50	60	70	80	90	100
R[Ω]*)	19,0	17,0	15,2	13,6	12,2	10,9	9,8	8,7	7,6
x	2,57	2,88	3,22	3,60	4,00	4,49	4,99	5,49	5,99
Z[Ω]**)	12,5	10,9	9,6	8,3	7,1	6,1	5,1	4,1	3,1
x	3,91	4,49	5,10	5,71	6,28	6,87	7,46	8,05	8,64

BEST AVAILABLE COPY

9. (A): 1,01 g Aluminiumoxid C
(B): 6 ml, 1M LiClO₄/AN, Paste
Messung nach 2 Wochen Lagern:

	T°C	32	40	50	60	70	80
	22						
x	8,29	9,01	9,85	10,9	12,2	13,3	14,5

10. (A): 0,83 g Titanoxid P 25
(B): 3 ml, 1M LiClO₄/PC, Paste
Messung nach 1 Woche Lagern:

	T°C	35	40	50	60	70	80
	25						
x	3,94	4,87	5,18	6,23	7,53	8,81	10,1

11. (A): 3,14 g Na₂SO₄
(B): 0,72 ml, 1M LiCF₃SO₃/PC, Paste

	T°C	30	40	50	60	70	80
	20						
x	0,24	0,29	0,35	0,42	0,51	0,61	0,68

Es wurde gefunden, daß die Proben eine gewisse Zeit, nämlich 1 bis 2 Wochen, benötigen, um konstante x-Werte zu erreichen. Vermutlich werden dann definierte Grenzschichten oder eine "gleichmäßige Umhüllung" ausgebildet.

Zwischen schüttfähigen und pastenartigen Produkten, d. h. in Abhängigkeit von der Konsistenz ergeben sich nur geringe Unterschiede im Leitverhalten. Entscheidend für gute Leitfähigkeit ist die Adsorptionsfähigkeit des Feststoffes bis zur Einhüllung aller Partikel. Ein Überschuß an "frei beweglichem" Elektrolyt kann toleriert werden, ist aber nicht erforderlich.

Ein Ionenleiter gemäß der Erfindung ist auch gegenüber wiederholtem Aufheizen beständig.

Nähere Auskünfte über die Qualität einiger für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Ionenleiters besonders günstiger Feststoffe (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃) geben die Kenndaten in der nachstehenden Tabelle 2. Es handelt sich um die gleichen Handelsprodukte wie bei den in Tabelle 1 aufgeführten Proben, die alle pyrogen erzeugt sind. Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Trägermaterialien erbringt eine Steigerung von x.

Tabelle 2

	TiO ₂ P25	Aerosil 200	Aerosil COK 84	Al ₂ O ₃ C
Oberfläche [m ² /g]	50 ± 15	200 ± 25	170 ± 30	100 ± 15
pH (susp. in H ₂ O)	3-4	3,6-4,3	3,6-4,3	4-5
Partikelgröße [nm]	30	12	—	20

Die Untersuchungsergebnisse können so dahingehend zusammengefaßt werden, daß ein neuer Ionenleiter gefunden wurde, der bei fester bis halbfester Konsistenz eine Leitfähigkeit x in der Größenordnung von $> 10^{-3}$ S/cm bei RT, bei höheren Temperaturen bis 100°C sogar von $> 10^{-2}$ S/cm erreicht, und damit erstmals die Herstellung von primären und sekundären Feststoffbatterien mit brauchbaren Leistungsdaten ermöglicht, welche diese Batterien bislang nur bei Verwendung von flüssigen organischen Elektrolyten besaßen. Dank einem chemisch inerten, anorganischen Feststoff, der als Träger und Adsorbens für einen Elektrolyten auf der Basis eines aprotischen Lösungsmittels dient, verhält sich der Ionenleiter temperaturstabil und ist in einem Temperaturbereich, der sich von -50°C bis nahe an den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels erstreckt, einsetzbar.

Erfindungsgemäße mehr oder weniger pastöse Elektrolyten haben gegenüber flüssigen Elektrolyten eine Reihe von Vorteilen: Sie sind leicht herzustellen und zu verarbeiten; (volumetrisch dosierbar); haften gut auf Anode und Kathode; eignen sich besonders für die Miniaturisierung von Zellen, da sie in dünnen Schichten ohne zusätzliche Separation verwendet werden können; sie haben eine gewisse mechanische Festigkeit, die das Dendritenwachstum behindert, erlauben trotzdem den Ausgleich von Volumenschüben ohne Kontaktverlust an Anode und Kathode im Gegensatz zu harten Festkörperionenleitern (Li₃N, Li₄SiO₄); sie haben keine Tendenz,

Dichtungen zu unterkriechen, was die Zellabdichtung erleichtert; das Gel bindet flüchtige Lösungsmittel und verhindert ein Austrocknen der Zelle.

Patentansprüche

1. Ionenleiter oder Elektrolyt für galvanische Elemente, der pulverförmige, chemisch inerte Feststoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer pulver- oder pastenförmigen Mischung der pulverförmigen, inerten und elektronisch nichtleitenden Feststoffe mit aprotischen Lösungsmitteln, die Metallsalze enthalten, besteht und nicht protonenleitend ist. 5
 2. Ionenleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze Li-Salze sind. 10
 3. Ionenleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze Na-Salze sind. 10
 4. Ionenleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionen der Metallsalze aus der Gruppe BF_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- ausgewählt sind.
 5. Ionenleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das aprotische Lösungsmittel Propylencarbonat, Acetonitril, γ -Butyrolacton, Nitromethan, Tetrahydrofuran, Methyltetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Dioxolan oder eine Mischung aus diesen ist. 15
 6. Ionenleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die inerten und elektronisch leitenden Feststoffe aus anorganischen Sauerstoffverbindungen aus der Gruppe SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , B_2O_3 , Na_2SO_4 , AlPO_4 und deren Homologen oder Mischungen aus diesen, vorzugsweise aus oberflächenreichen Formen der Verbindungen, bestehen. 20
 7. Ionenleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß seine Konsistenz zwischen fest und pastenförmig durch das Verhältnis von Elektrolytsalzlösung zu Feststoffpulver in der Mischung einstellbar ist.
 8. Ionenleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sein Leitvermögen κ mindestens von der Größenordnung 10^{-3} S/cm bei Raumtemperatur ist. 25
 9. Ionenleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er in den Temperaturgrenzen von -50°C bis nahe dem Siedepunkt des seinem Elektrolytlösungs-Bestandteil zugrundeliegenden reinen Lösungsmittels verwendbar ist.
 10. Ionenleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in einem galvanischen Element mit negativer, im wesentlichen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall bestehenden Elektrode und positiver Elektrode, die ein Übergangsmetallchalkogenid oder ein leitfähiges Polymer enthält, vorliegt. 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

BEST AVAILABLE COPY

— Leerseite —